

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-245792

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl.⁸
D 2 1 H 11/02
11/18
D 2 1 J 3/00

識別記号

F I
D 2 1 H 5/14 Z
D 2 1 J 3/00

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-45305

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月28日

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社
東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 末永 浩

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

(72) 発明者 吉村 至弘

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

(72) 発明者 石川 久夫

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

(54) 【発明の名称】 低密度体

(57) 【要約】

【課題】 セルロース繊維を使用することにより生分解
性があり、層間強度に優れ、かつ紙粉の出にくい低密度
体を提供する。

【解決手段】 平均偏平度が1.1~1.7の範囲にあ
るセルロース繊維と、結合強化ファクターが0.15以
上の微細繊維を含有し、かつ密度が0.05~0.45
g/cm³である低密度体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均偏平度が1.1～1.7の範囲にあるセルロース繊維と、結合強化ファクターが0.15以上の微細繊維を含有し、かつ密度が0.05～0.45 g/cm³であることを特徴とする低密度体。

【請求項2】 前記微細繊維がバルブ繊維である請求項1記載の低密度体。

【請求項3】 前記微細繊維の数平均繊維長が0.01～0.80mmの範囲である請求項1記載の低密度体。

【請求項4】 前記微細繊維の保水度が150～500%の範囲である請求項1記載の低密度体。

【請求項5】 前記セルロース繊維が、バルブ繊維にマーセル化処理または液体アンモニア処理を施して得られた膨潤セルロース繊維である請求項1記載の低密度体。

【請求項6】 前記セルロース繊維を全繊維重量当り35～97重量%と、前記微細繊維を全繊維重量当り3～65重量%の割合で含有する請求項1記載の低密度体。

【請求項7】 前記低密度体がシート状である請求項1記載の低密度体。

【請求項8】 前記低密度体が成形体である請求項1記載の低密度体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セルロース繊維を主原料として、優れた層間強度を有するシート、ボード、または成形体などの低密度体に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に低密度体は、その軽量性、緩衝性、断熱性、吸音性等の特性を生かして様々の分野に使用されており、最も汎用的に使われているのがポリスチレン、ポリウレタン、ポリエチレン等の合成樹脂の発泡体である。これらの素材は強度や加工性に優れているが、反面、生分解性が無く、自然環境に放置された場合にそのままの形状を維持し続けるために、長期間に渡って美観を損ねたり、環境を汚染する等の問題をもつ。又、これらの廃棄物を埋め立てによって処理した場合も、生分解性がほとんど無く、嵩張っていること等から、埋め立て処分場がすぐ満杯となり、新たに広大な敷地が必要となる。又、汎用の合成樹脂素材は、高い燃焼カロリーを有する為に、焼却炉で処分する場合に、燃焼温度が高くなり、焼却炉を傷めて炉の寿命を縮めるといった問題を有する。

【0003】そのため、生分解性を有し低燃焼カロリーであるセルロース系繊維を利用した低密度体の提案が多くなされている。例えば、合成樹脂にセルロース繊維を混合して発泡体とする製造方法（特開昭55-23109号公報、特開平3-269025号公報、特公昭52-19152号公報参照）やセルロース繊維に動植物性の糊料、合成樹脂エマルジョン、ゴムラテックス等から選ばれた接着剤を一定の割合で配合した組成物に、分解

温度が100℃以下の発泡剤を含有させ、発泡させることによる発泡体の製造方法（特開平7-41588号公報）、セルロース繊維に粒子状の発泡剤を混入して抄紙して得られる原紙を加熱することにより発泡させて低密度で嵩高な紙を製造する方法（特開平5-339898号公報）、セルロース繊維に中空球状バテライト型炭酸カルシウムを配合してなる嵩高紙（特開平3-124895号公報）、繊維の柔軟化剤の存在下で架橋剤を反応させて得られる架橋バルブと、熱融着性繊維の混合物を成型して得られる嵩高性シート（特開平4-202895号公報）等が提案されている。

【0004】しかし、セルロース系繊維に熱融着性繊維を組み合わせて得られる低密度体は、嵩高性には優れているものの、繊維同士の結着点が少なく、又、その接着力が弱いなどの理由から層間剥離を生じやすく、その製造時或いは取扱時或いは成形加工時に紙粉が出やすく、それを製造あるいは取扱う場所での作業環境に問題を生じている。又、上記の発泡剤にて発泡させて低密度体を得る方法の場合、発泡状態の制御が難しく、発泡状態が局部的に異なる不均一な構造体になりやすく、発泡が進み過ぎた部分は層間剥離を起こし易く、その箇所から紙粉が出るという問題を有する。更に、生分解性のない樹脂或いは繊維を使用する方法の場合、廃棄の際に前述の事柄が問題となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、生分解性があり、低密度でありながら層間強度が強く紙粉の出にくい低密度体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の低密度体は、平均偏平度が1.1～1.7の範囲にあるセルロース繊維と、結合強化ファクターが0.15以上の微細繊維を含有し、かつ密度が0.05～0.45 g/cm³であることを特徴とするものである。本発明の低密度体は、前記微細繊維がバルブ繊維であるのが好ましい。本発明の低密度体は、前記微細繊維の数平均繊維長が0.01～0.80mmの範囲であるのが好ましい。本発明の低密度体は、前記微細繊維の保水度が150～500%の範囲であるのが好ましい。本発明の低密度体は、前記セルロース繊維が、バルブ繊維にマーセル化処理または液体アンモニア処理を施して得られた膨潤セルロース繊維であるのが好ましい。また、本発明の低密度体は、前記セルロース繊維を全繊維重量当り35～97重量%と、前記微細繊維を全繊維重量当り3～65重量%の割合で含有するのが好ましい。さらに、本発明の低密度体は、シート状または成形体が好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明者等は、上記の問題点を解決するために、生分解性を有するセルロース繊維を主原料とする低密度体及びその製造方法について鋭意検討し

た結果、特定のセルロース繊維と微細繊維を原料とすることにより、所望とする優れた特性を有する低密度体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の成功の原因は、繊維断面の平均偏平度が1.1～1.7の範囲にあるセルロース繊維は繊維間の結合強度が弱い、繊維の剛性が大きいので低密度になりやすいこと、一方、結合強化ファクターが0.15以上である微細繊維は繊維同士の結合を強固にする性質が強いという点に着目し、これらの二つの材料を組み合わせた点にある。因みに、本発明の微細繊維の代わりにデンプン、CMC、PVA、PAMなどの水溶性高分子、あるいはスチレンブタジエン、酢酸ビニル等のラテックスを組み合わせる方法等が考えられるが、いずれの場合も歩留りが悪く、十分多量に配合しても必要とする層間強度が得られない。

【0008】本発明に用いられる微細繊維の素材としては、通常天然高分子繊維、合成高分子繊維、半合成高分子繊維等、或いはこれらに適宜機械的処理または化学的処理を施したもの等が用いられ、その結合強化ファクターが0.15以上であることが重要である。天然高分子繊維としては、例えば、針葉樹、広葉樹をクラフトパルプ化、サルファイトパルプ化、アルカリパルプ化等して得られる未晒又は晒化学パルプ、GP、TMP（サーモメカニカルパルプ）等の機械パルプ、コットンパルプ、リントーパルプ、古紙パルプ等のパルプ繊維、及びバクテリアセルロース等のセルロース系繊維、さらに、ウールや絹糸やコラーゲン繊維等の蛋白系繊維、キチン・キトサン繊維やアルギン酸繊維等の複合糖鎖系繊維等が挙げられる。合成高分子繊維としては、例えば、脂肪族ポリエステル系繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、アラミド繊維等のように単量体から合成された繊維が挙げられる。また、半合成高分子繊維としては、例えば、アセチルセルロース系繊維等のように、天然物を化学修飾して得られる繊維が挙げられる。

【0009】上記の微細繊維の中でも、セルロース系繊維、脂肪族ポリエステル系繊維、及びアセチルセルロース系繊維等のように生分解性を有するものが好ましく用いられ、さらに、原料供給の安定性及び価格の面から、セルロース系繊維の中でも針葉樹、広葉樹をクラフトパルプ化、サルファイトパルプ化、アルカリパルプ化等して得られる未晒又は晒化学パルプ、GP、TMP（サーモメカニカルパルプ）等の機械パルプ、コットンパルプ、リントーパルプ、古紙パルプ等のパルプ繊維或いはそれらを処理して得られるものが、より好ましく用いられる。本発明においては、上記の如き微細繊維を、単独使用或いは二種以上併用することができる。

【0010】また、本発明の微細繊維としては、機械的処理を施して得られる微細繊維が好ましい。機械的処理を施したものは枝分かれした形状になりやすく、層間強度アップの効果が極めて大きい。中でも、層間強度の向

上効果の大きさ、及び製造の容易さからするとパルプ繊維を湿式で機械的に処理して得られる微細繊維パルプが特に好ましい。

【0011】機械的処理としては、例えば、媒体攪拌ミル処理（特開平4-18186号公報）、振動ミル処理（特開平6-10286号公報）、高圧均質化装置での処理、コロイドミル処理、叩解機処理等が挙げられるが、本発明では特に処理装置を限定するものではない。前記処理装置のうちで、媒体攪拌ミルや振動ミルによって得られる微細繊維パルプは、他の処理装置で得られるパルプ繊維より柔軟性に富んだものが得やすく、繊維の長さ方向だけでなく3次元的に微細繊維化が施されるために、本発明で特定するセルロース繊維同士を効率よく、又強固に結合することができるため特に好ましい。

【0012】因みに、媒体攪拌ミルは、ガラスビーズ或いはアルミナビーズ等を充填した粉碎容器に攪拌機を挿入して高速で回転させて、剪断応力によってスラリー中の分散物を粉碎する装置で、塔式、槽式、流通管式、アニュラー式等がある。又、振動ミルは、粉碎容器を高速振動させ、容器内に充填されたビーズ、ボール、ロッド等によってスラリー中の分散物に衝撃力、剪断力等の力を作用させて粉碎する装置である。又、高圧均質化装置は、高い圧力をかけて小径オリフィス間を通過させて、スラリー中の分散物を粉碎する装置である。

【0013】本発明では、結合強化ファクターが0.15以上の微細繊維を使用することを特徴とし、層間剥離や紙粉の発生は著しく改善され、所望の低密度体が得られる。結合強化ファクターが0.15未満の微細繊維を使用した場合、セルロース繊維同士の結合が不十分となり、得られる低密度体は層間剥離を生じやすく紙粉が発生し易いものとなり実用的でない。好ましくは結合強化ファクターが0.15～1.5の範囲の微細繊維が使用され、より好ましくは0.20～1.5の範囲のものが使用される。1.5を超える微細繊維も、本発明において、品質的には十分使用可能であるが、該微細繊維の製造コストが上昇する。

【0014】なお、本発明における結合強化ファクター（BF）とは、式 $(E2-E1)/E1$ で計算される値である。但し、E1は、広葉樹晒クラフトパルプ50重量%と針葉樹晒クラフトパルプ50重量%とを混合して水性スラリーとし、カナダ標準フリーネス（CSF）500mlまで叩解し、手抄マシンにて脱水・風乾し、その後130℃で1分間熱処理して坪量60g/m²のシートを作製し、20℃、65%RHに調湿した後に測定された超音波弾性率を示す。E2は上記混合叩解パルプ繊維の50重量%を微細繊維で置き換えて水性スラリーを調製し、E1を測定するのと同じ方法でシート作製、測定した時の超音波弾性率を示す。

【0015】本発明に使用されるパルプ繊維の機械的処理によって得られた微細繊維の大きさについては、特に

限定するものではないが、数平均繊維長が0.01～0.80mmの範囲のものが好ましく使用される。中でも歩留り及び分散性の面で0.05～0.60mmの範囲のものがより好ましい。繊維形態としては、その大部分が細い繊維でできたものや、バルブ繊維の一部がフィブリル化してその部分だけ細い繊維状となって分散しているもの等、いろいろな形態がある。そのため、繊維幅については、バルブ繊維の種類、処理方法によって異なり一概には言えないが、通常0.1～30 μ mの幅のものが好ましく使用される。しかし、本発明は特にこれにより限定されるわけではない。

【0016】また、本発明の微細繊維は、保水度の値が150～500%の範囲にあるものが好ましい。より好ましくは165～500%の範囲のもので、特に好ましくは210～450%の範囲のものである。保水度が150%未満の場合には、繊維の結合能力が不十分のために、セルロース繊維同士を結び付ける力が十分でなく、このような微細繊維と特定のセルロース繊維の組合せで得られた低密度体は、層間強度が不十分で、紙粉を生じやすい傾向にある。特に、低密度体がシートの場合には紙力が不十分で、用途によっては実用不可となる場合がある。一方、保水度が500%を超えると、その微細繊維の製造コストが上昇する。

【0017】因みに、保水度は、湿潤状態にある繊維を1.5分間3000Gの遠心力で脱水した後のその繊維が保持している水の量を絶乾繊維1g当りの量として表示した値(%)と定義されるもので、JAPAN TAPPI No. 26-78に規定されている。この数値は、そのセルロース繊維の水酸基(—OH)の量、即ち、繊維間の水素結合能力を相対的に表している。

【0018】本発明の成功は、繊維断面の平均偏平度が1.1～1.7の範囲にあるセルロース繊維と特定の微細繊維を組み合わせることによって、該セルロース繊維と他の結着材の組合せでは到底成し得なかった、低密度と強度のバランスのとれた材料となり得ることを見出したことにある。

【0019】本発明におけるセルロース繊維の平均偏平度とは、試料のセルロース繊維を1重量%程度含有する水性スラリーを調製し、ブフナー漏斗にて吸引脱水し、乾燥してシートを作製し、得られたシートの断面を電子顕微鏡を用いて写真を撮り、繊維断面の長さを径長とし、この長さをトレースして画像解析装置(型式:LUZEX-III、ニレコ社製)で読み込み、繊維断面の楕円状の外周で構成される図形に接し、且つ面積が最小となる長方形を作成し、この長方形の長辺を最大径長(L)及び短辺を最小径長(I)とし、任意の100本のセルロース繊維について測定した最大径長(L)を最小径長(I)で除して得られた値(L/I)を小数点以下1桁で求めた平均値と定義される。平均偏平度は、セルロース繊維の断面形状が真円に近いほど低い数値とな

り、長方形に近いほど高い値となる。

【0020】本発明に用いられるセルロース繊維の平均偏平度は1.1～1.7の範囲であり、好ましくは1.2～1.5の範囲である。平均偏平度が1.1未満のセルロース繊維は通常の処理方法では得難く、一方、平均偏平度が1.7を超える場合には、得られるシート、又は成形体の密度が高くなる傾向がある。本発明において、セルロース繊維の種類については、特に限定するものではないが、バルブ繊維を化学的処理することにより得られる膨潤セルロース繊維が好ましく使用される。バルブ繊維としては、針葉樹、広葉樹をクラフトバルブ化、サルファイトバルブ化等して得られる未晒又は晒化学バルブ、GP、TMP等の機械バルブ、コットンバルブ、リントバルブ、古紙バルブ繊維等が用いられる。

【0021】化学的処理の際の薬品としては、公知のセルロース膨潤剤または溶解剤を使用することができ、例えば、苛性ソーダ、苛性カリ、液体アンモニア、ヒドランジンなどの無機塩基類、ベンジルトリメチルアンモニウムオキシド、N-メチルモルホリンオキシドなどの有機塩基類、硫酸、硝酸などの強酸類、チオシアン酸カルシウム、塩化亜鉛などのルイス酸類、銅アンモニア、銅エチレンジアミン等の金属-アミン錯体類、酒石酸鉄ナトリウム、メチルアミン-DMSO等の有機錯体類、及びDMSO等が挙げられる。これらの薬品には、過度に反応させるとセルロースを完全に溶解してしまうものもあり、処理濃度、処理時間、処理温度などの条件については、十分なコントロールが必要である。上記の薬品による処理方法の中でも、薬品の調達の上易さ、環境への影響、膨潤度のコントロールの上易さ等を考えると、苛性ソーダ、苛性カリ等を用いるマーセル化処理、または液体アンモニア処理が好ましい。

【0022】マーセル化処理においては、バルブ繊維を苛性ソーダ、苛性カリなどの水酸化アルカリの濃厚溶液に浸漬することにより、繊維の撚れが消失し、直径が著しく増加し、内腔が狭くなる。この処理により、セルロース繊維の結晶間にとどまらず、結晶内に膨潤現象が起こる。例えば、苛性ソーダの場合には、一般に15重量%前後の溶液を用いて、浸漬温度0℃近辺で処理すると膨潤度が最も大きなセルロース繊維が得られる。

【0023】また、液体アンモニア処理には、純度99.9%の液体アンモニア(沸点: -33.5℃)が用いられ、アンモニアガスの回収装置を備えた公知の浸漬装置においてセルロース繊維の浸漬処理を行うことが出来る。その場合、沸点より高い温度で処理するとアンモニアの蒸発が激しくなるので、冷却装置による冷却によって沸点以下、好ましくは-40～-60℃の温度範囲で処理が行われる。セルロース繊維を液体アンモニアに浸漬する際には、バルブは絶乾状態に近いものであることが望ましい。その理由は、液体アンモニアに水が混入し純度が低くなった場合、アンモニア除去後、残存する

水分子の介在によりセルロース繊維内の水酸基(—OH)同士が水素結合する割合が増加して、平均偏平度の数値が高くなるためである。

【0024】上記のような平均偏平度が1.1～1.7の範囲にあるセルロース繊維は形状的には断面が真円に近くなっているため、これら繊維単独でシートやボード、成形体を作製する際に互いに接触して水素結合により結合する確率が低くなっている。また、セルロースの水酸基(—OH)自体も、使用した薬品によっては修飾されており、薬品無処理の状態よりも結合能力が減少し疎水化されている場合が多い。そのため、該セルロース繊維のみで、シートやボード、成形体を作製すると、低密度のものが得られるものの、強度の弱いものとなる。そこで、結合強化ファクターが0.15以上の微細繊維は、前述したように繊維結合能力が強く、前記のような断面が真円に近いような剛直なセルロース繊維間に入り込み、嵩高く剛直なセルロース繊維同士を結び付ける動きをするものである。

【0025】本発明において、断面の平均偏平度が1.1～1.7の範囲にあるセルロース繊維と微細繊維の混合比率は、その比率を変えることで密度と層間強度のバランスをコントロールすることが出来るので、目的に応じて適宜選択することができる。即ち、密度よりも層間強度を重視する場合には、微細繊維の配合を増やし、逆に層間強度よりも密度を重視する場合には、セルロース繊維を増やした配合を選択すればよい。本発明において特定するセルロース繊維を全繊維絶乾重量当たり35～97重量%と、微細繊維を全繊維重量当り3～65重量%の割合で混合して用いた場合、密度と層間強度のバランスが特に優れ好ましい。

【0026】本発明においては、目的に応じて上記繊維以外に適宜、天然パルプ繊維、有機合成繊維、無機繊維、紙力増強剤、発泡性マイクロカプセル、サイズ剤、染料、顔料、歩留向上剤、填料、PH調整剤、スライムコントロール剤、増粘剤、防腐剤、防黴剤、難燃剤、抗菌剤、防腐剤、殺鼠剤、防虫剤、保湿剤、鮮度保持剤、脱酸素剤、マイクロカプセル、発泡剤、界面活性剤、電磁シールド材、帯電防止剤、防錆剤、芳香材、消臭材、等を選択し配合することができる。これらは複数種併用することも出来る。

【0027】パルプ繊維としては、例えば、針葉樹化学パルプや広葉樹化学パルプ、或いはGP、TMP(サーモメカニカルパルプ)等の機械パルプ、古紙パルプ、コットンパルプ、リントーパルプ等の漂白又は未漂白で、未叩解、又は叩解したものなどを挙げることが出来る。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。これらパルプ繊維の配合量は、低密度体の用途によって変わるが、通常全固形分の0～60重量%の範囲で添加される。

【0028】有機合成繊維としては、例えば、ポリエチ

レン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリアクリロニトリル繊維、アクリル繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維等が挙げられるが、中でも、脂肪族ポリエステル、アセチルセルロースの様な生分解性繊維が特に好ましい。また、該繊維の形状としては、直線的な繊維よりもカーブ等の曲がりを持つ繊維が低密度化への効果が期待できるので好ましい。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。この有機合成繊維の配合量は、低密度体の用途によって変わるが、通常全固形分の0～30重量%の範囲で添加される。有機合成繊維の添加は一般的に水湿潤状態での強度向上等に効果がある。

【0029】無機繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、活性炭繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、シリカ・アルミナシリケート繊維、ロックウール繊維等を挙げることが出来る。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。この無機繊維の配合量は、低密度体の用途によって変わるが、通常全固形分の0～30重量%の範囲で添加される。無機繊維の添加は一般的に耐熱性向上等に効果がある。

【0030】紙力増強剤としては、例えば、澱粉、加工澱粉、植物ガム、PVA等の乾燥紙力増強剤、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド尿素ホルムアルデヒド樹脂、ケトン樹脂、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂、グリセロールポリグリシジルエーテル樹脂、ポリエチレンイミン樹脂等の湿潤紙力増強剤を挙げることが出来る。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。紙力増強剤の配合量は、低密度体の用途によって変わるが、通常全固形分の0～10重量%の範囲で添加される。紙力増強剤の添加は一般的に強度向上等に効果がある。特に湿潤紙力増強剤を用いると、水湿潤状態での強度向上に大きな効果がある。

【0031】発泡性マイクロカプセルとしては、例えば樹脂微粒子中に低沸点溶剤を内包したもので、70～150℃の温度で直径が3～5倍、体積で30～120倍に膨張する平均粒径が5～30 μ mの粒子が挙げられる。樹脂としては、通常塩化ビニリデン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の共重合体からなる熱可塑性樹脂が使用され、低沸点溶剤としてはイソブタン、ペンタン、石油エーテル、ヘキサン、低沸点ハロゲン化炭化水素等が通常用いられている。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。この発泡性マイクロカプセルの配合量は、低密度体の用途によって変わるが、通常全固形分の0～30重量%の範囲で添加される。発泡性マイクロカプセルは乾燥工程での熱によって発泡し、密度をさらに低下させる効果がある。

【0032】耐水化剤としては、前記湿潤紙力増強剤を耐水化剤として使用できる他、アルデヒド基を有するホ

ルムアルデヒド、グリオキザール、ジアルデヒド澱粉、多価金属化合物である炭酸アンモニウムジルコニウム等が挙げられる。攪水剤としては、各種ワックス（天然ワックス、石油系ワックス、塩素化パラフィン、ワックスエマルジョンなど）、高級脂肪酸誘導体、合成樹脂類、クロム錯塩、ジルコニウム塩、シリコン樹脂などが挙げられるが特にこれにより限定されるわけではない。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。耐水化剤、攪水剤の添加は、低密度体の耐水性アップに効果がある。配合量は、低密度体の用途によって変わるが、通常全固形分の0～10重量%の範囲で添加される。

【0033】本発明に使用されるスラリーは、通常攪拌機を有する装置でバッチ式或いは連続的に調製される。スラリーを形成するのに用いられる媒体としては通常水が用いられるが、他に水とアルコール（メタノールあるいはエタノール等）の混和液、アルコール、アセトン、酢酸エチル、グリセリン等の有機溶媒を使用することができる。スラリーの濃度は、低密度体の製造装置によって異なるが、通常乾燥固形分量が0.05～10重量%の範囲に調製される。一般的には抄紙機の場合には、乾燥固形分量が0.05～2重量%となる様に調整される。あまり濃度が高いとスラリー及び製品の混合がうまく行われないため好ましくない。本発明の低密度体は媒体を使うスラリー方式、所謂ウェット方式で得られる。ドライ方式に比べて、繊維の混合が均一に成りやすく、繊維間の水素結合による結合強度が強くなるので、紙粉の発生が極めて少ない。

【0034】本発明の低密度体の形状としては、例えば、シート状物（シート或いはボード等）或いは成形体が挙げられる。シートは、円網抄紙機、長網抄紙機、傾斜型抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の一般に製紙用として使用されている抄紙機を使って製造することができる。これらの抄紙機によって得られるシートの厚みは、通常30μm～5mmである。得られるシートの密度は、特定の偏平度を有するセルロース繊維や微細繊維の種類或いはその配合比率、又他の添加物の種類或いは配合量に影響されるが、それ以外に、製造段階でのシートにかかる圧力が重要で、出来るだけ低密度にするためには、ワイヤー部での脱水圧を弱めるためサクションロールの真空度を抑える、ダンディロールの圧力を出来るだけ下げる、プレス圧を下げる、ドライヤーのカンバスの張り及びサイズプレスのプレス圧を弱める、オンマシンのカレンダーを使わない等の工夫が重要となる。本発明では、スラリーの配合と製造上の工夫を行うことで密度が0.05～0.45g/cm³の範囲のものを得ることができる。

【0035】得られたシートは省資源、軽量、断熱性、緩衝性等の特徴を生かして、未加工のまま、或いは表面塗工又は含浸等の後加工を施して、それぞれ上質紙、微

塗工紙、アート紙、コート紙、感熱記録紙用原紙、熱転写受容紙用原紙、昇華転写受容紙用原紙、感圧複写紙用原紙、紙コップ用原紙、ラミネート加工用原紙、蒸着用原紙、電子写真複写紙、包装紙、ファンシーペーパー等として使用できる。尚、原紙での表面の平滑性が要求される分野においては、乾燥時でのヤンキーマシンの使用が望ましい。又、塗工紙において低密度が要求される分野においては、低密度の塗料、例えば、プラスチックビグメント、細かい気体を含む泡状塗料の塗工等が望ましい。また、接着剤含有塗液による後加工（オンマシン処理も含む）はシートの強度を増す手段として有効である。

【0036】ボードは通常、5mm～数cmの厚みのもので、シートの場合と同様に上記の如き抄紙機を使用して製造することが出来るが、装置によっては湿紙の状態で薄いシートを積層して厚物とすることができる。ボードの場合も、シートと同様にスラリーの配合と製造上の工夫を行うことで0.05～0.45g/cm³の範囲のものを得ることができる。又、特殊な製造方法としては、インジェクション方式で、スラリーを高温高压下ボード状に押し出す方法も有効である。その際、スラリー中に高アミロース含有澱粉も添加しておくことにより低密度のものが得られる。得られた低密度ボードは軽量、断熱性、緩衝性、防音性、吸湿性、生分解性等の特徴を生かして、これまで発泡スチレン、発泡ウレタン等が使用されてきた建材、包装材、自動車用天井材等、様々な分野に使用することができる。尚、上記の方法によって得られたシート或いはボードは、複数枚貼り合わせて更に厚いシートやボードにすることができる。

【0037】本発明の低密度成形体としては、バルブモールド方式やインジェクション方式で所望の形態のものを得ることができる。スラリーの配合や吸引圧力、押出圧力等を選択することによって、密度が0.05～0.45g/cm³の範囲のものを得ることができる。成形体は他に、上記のシートやボードを所望の大きさに切断し、貼り合わせることによって、或いはシートやボード等を貼り合わせて作ったブロックを旋盤で削ることによっても得ることができる。

【0038】かくして得られた低密度成形体は軽量、断熱性、緩衝性、防音性、吸湿性、生分解性等の特徴を生かして、これまで発泡スチレン、発泡ウレタン等が使用されてきた包装材、ヘルメット用衝撃吸収材、防音材等、様々な分野に使用できる。本発明の低密度成形体は、段ボール、板紙等に挟む、貼り付けるなど、組み合わせて使用することも可能である。

【0039】低密度体に、紙力増強剤、耐水化剤、攪水剤、あるいは防腐剤、防霉剤、難燃剤、抗菌剤、殺鼠剤、防虫剤、保湿剤、鮮度保持剤、脱酸素剤、電磁シールド材、帯電防止剤、防錆剤、芳香材、消臭材等を含むせしめる方法としては、前記の如くスラリー中にこれら

を添加混合する内添法以外に、シート、ボード、成形体を製造した後に表面塗布する方法、つまり外添法をとることも出来る。この塗布には、塗工、刷毛塗り、スプレー等の手段が使える。勿論内添、外添を併用しても構わない。

【0040】本発明の低密度体は、ガスや液体の透過性がよく、フィルターとしても使用できる。例えば、シートやボードの場合には自動車用フィルター、掃除機のフィルター、エアフィルター、空調用フィルター、換気扇用フィルター、障子用紙等として、成形体の場合にはタバコのフィルター等として使用できる。その場合、繊維に触媒や活性炭、活性炭繊維等の機能材を担持させることにより、消臭等の機能を持つフィルターを作製することが出来る。

【0041】抄紙機或いはパルプモールド製造機等でスラリーを脱水するために用いられる網としては、例えば、一般に使用されている60メッシュ、80メッシュなどのメッシュサイズのものが使用できるが、微細繊維が極めて細かい場合や、或いはスラリー濃度が低い場合には150メッシュ以上の細かい網目のものが適宜用いられる。尚、本発明に使用できる製造装置は、上記のものに限定されるものではない。又得られた低密度体の用途も限定されるものではない。

【0042】

【実施例】以下に実施例を挙げてより具体的に説明するが、勿論本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例および比較例において「部」および「%」とあるのは特に断らない限り「固形分重量部」および「重量%」を示す。

【0043】実施例1

未叩解の針葉樹晒クラフトパルプをよく手でほぐして105℃の送風乾燥器に入れ、絶乾状態にした。この平均偏平度を測定したところ2.1であった。このパルプを、排気装置を備えた部屋でエタノールとドライアイスで-40℃に維持した液体アンモニア（沸点-33.4℃、純度99.9容量%）に1分間浸漬した後取り出し、室内に24時間放置して乾燥して液体アンモニア処理を施した膨潤パルプ繊維を得た。このパルプ繊維の平均偏平度は1.3であった。また、固形分濃度1%の広葉樹の晒クラフトパルプの水スラリーを、平均粒径2mmのガラスビーズを充填した1.5リットル容のダイノミル（型式：KDL-PILOT型、シンマル・エンタープライゼス社製）装置に450ml/分で導入、通過させることにより数平均繊維長0.31mm、結合強化ファクター0.43、保水度223%の微細繊維を得た。以上のようにして得られた液体アンモニア処理パルプ繊維90部と微細繊維10部に水を加えて固形分濃度2%になるように調製し、攪拌して、十分に分散した原料スラリーを得た。このスラリーを紙料として80メッシュブロンズワイヤーを備えた角型（25cm×25cm

m）手抄シートマシンによりワイヤー上に坪量60g/m²のシートを形成させ、ウェットプレスをかけることなく、105℃の熱風乾燥器で拘束乾燥し、シートを得た。このシートの密度、層間剥離強度、紙粉の有無を評価した。結果を表1に示す。

【0044】以下に結合強化ファクター、保水度、平均偏平度、数平均繊維長、層間剥離強度、及び紙粉の評価方法を示す。

評価方法

「結合強化ファクターの測定方法」広葉樹晒クラフトパルプ50部と針葉樹晒クラフトパルプ50部を混合し、2%濃度に調整して、実験用ナイアガラビーター（容量23L）にて、カナダ標準フリーネス（CSF）500mlとなるまで叩解した。この紙料絶乾3.7g分を取り薬品を加えることなく、150メッシュのワイヤーを用いて、角型（25cm×25cm）手抄マシンにてシートを形成させ、コーティング処理の後、常法に従って3.5kg/cm²の圧力にて5分間（第一プレス）、2分間（第二プレス）のウェットプレスを施した後、枠に挟んで送風乾燥機により常温にて乾燥を行った。その後130℃で2分間熱処理して坪量60g/m²のシート1を作製し、20℃、65%RHに調湿した。一方、上記NL混合叩解パルプ50部と微細繊維50部をよく混合した原料から絶乾3.7g分を取り、同様の方法にてシート2を作製し、20℃、65%RHにて調湿した。シート1及び2の密度を測定した後、動的ヤング率測定器（型式：SST-210A、野村商事（株）製）を用いて超音波伝播速度を測定することにより、シート1及び2の弾性率（GPa）を測定した。弾性率（E）は以下の式で計算した。

$$E(\text{GPa}) = \rho(\text{g/cm}^3) \times \{S(\text{km/s})\}^2$$

但し、 ρ はシートの調湿後の密度（g/cm³）、Sは超音波伝播速度（km/s）を示す。シート1の弾性率をE1（GPa）、シート2の弾性率をE2（GPa）とした場合、結合強化ファクターは、式 $\{E2/E1\} - 1$ で表される。

【0045】「保水度の測定法」微細繊維の保水度は、JAPAN TAPPI No. 26-78に準じて測定した。即ち、微細繊維の水スラリーを、固形分濃度6~9%の範囲に調製し、試料を絶乾重量で0.7gとなるように採取して、G3のガラスフィルターを有する遠心管に入れ、遠心分離機（型式：H-103N、国産遠心器社製）の遠心管に入れ、遠心力3000Gで15分間遠心脱水した。遠心脱水処理した試料を遠心管より取り出し、湿潤状態の重量を測定し、その後105℃の乾燥器で恒量になるまで乾燥して、乾燥重量を測定し、下記式により保水度を算出した。

$$\text{保水度}(\%) = \{(W-D)/D\} \times 100$$

但し、Wは遠心脱水後の試料湿潤重量（g）、Dはその

試料の乾燥重量(g)である。

【0046】|平均偏平度の測定法|試料とするバルブ繊維を含有する1%濃度の水性スラリーを調製し、ブフナー漏斗にて吸引脱水し、乾燥してシートを作製し、このシートの断面を電子顕微鏡を用いて写真を撮り、繊維断面の長さを径長とし、この長さをトレースして画像解析装置(型式:LUZEX-III、ニレコ社製)で読み込み、繊維断面の楕円状の外周で構成される図形に接し、且つ面積が最小となる長方形を作成し、この長方形の長辺を最大径長(L)及び短辺を最小径長(I)とし、任意の100本のセルロース繊維について測定した最大径長(L)を最小径長(I)で除して得られた値(L/I)を小数点以下1桁で求めた平均値を平均偏平度とした。

【0047】|数平均繊維長の測定法|カーニ繊維長測定器(型式:FS-200)により測定した。

【0048】|層間剥離強度の測定法|層間剥離強度は、TAPPI UM 403に基づいて測定した。

【0049】|シート・成形体切断時の紙粉の発生状況|

シート・成形体を市販のカッターナイフ(商品名:NTカッターL-500)にて切断し、その際の紙粉の発生状況を以下の通り目視にて判定した。

◎・・・紙粉発生ほとんどなし

○・・・紙粉わずかにあるが実用上問題ない

△・・・紙粉かなりあり実用上問題がある

×・・・紙粉多く実用に不適

【0050】実施例2

固形分濃度3%の針葉樹晒クラフトバルブの水スラリーを12インチリファイナー(熊谷理機工業社製)にて繰返し処理し、CSF120mlの微細繊維を得た。この微細繊維の数平均繊維長は0.33mm、結合強化ファクターは0.23、保水度は175%であった。この微細繊維25部と、実施例1で用いた液体アンモニア処理膨潤バルブ繊維75部を固形分濃度2%になるように水を加えて調製した後に攪拌し、十分に分散した原料スラリーを得た。このスラリーを紙料として使用した以外は、実施例1と同様にして坪量60g/m²のシートを作製した。評価結果を表1に示す。

【0051】実施例3

リファイナーによる叩解をCSF260mlまで行った以外は、実施例2と同様にして数平均繊維長0.35mm、結合強化ファクター0.17、保水度155%の微細繊維を得た。この微細繊維25部を、実施例2の微細繊維25部の代わりに使用した以外は、実施例2と同様にして原料スラリーを調製し、シートを作製した。評価結果を表1に示す。

【0052】実施例4

マーセル化薬品として、苛性ソーダ76.2gを水230gに溶解させた溶液を準備し、これを1リットルの容

器に入れ、この容器を氷水に漬けて溶液の温度が5℃になるまで冷却した。氷水で冷却したまま、このアルカリ溶液の中に、固形分濃度15%の針葉樹晒クラフトバルブ200g(絶乾30g)を添加し、全体を506.2g(バルブ濃度7.0%、苛性ソーダ濃度16.0%)として十分攪拌した。この状態で20分間攪拌を継続しながら反応させた後脱液し、水で十分洗浄して繊維からアルカリ分を除去して平均偏平率1.6のマーセル化膨潤バルブ繊維を得た。また、固形分濃度1%の広葉樹晒クラフトバルブの水スラリーを、六筒式サンドグラインダー(アイメックス(株)製、処理容量300ml)にて平均粒径2mmのガラスビーズを用いて処理し、数平均繊維長0.23mm、結合強化ファクター0.62、保水度308%の微細繊維を得た。上記のようにして得られたマーセル化膨潤バルブ繊維90部と微細繊維10部を固形分濃度2%になるように水を加えて攪拌し、十分に分散した原料スラリーを得た。このスラリーを紙料としてシートを作製した以外は、実施例1と同様にして坪量60g/m²のシートを得た。評価結果を表1に示す。

【0053】実施例5

シートを作製する際に1.5kg/cm²のウェットプレス圧を掛けた以外は、実施例1と同様にしてシートを得た。このシートの評価結果を表1に示す。

【0054】実施例6

広葉樹晒クラフトバルブを2%に調製し、実験用ナイアガラビーター(23L容)を使用してCSF395mlの叩解バルブを得た。この叩解広葉樹晒クラフトバルブ25部、及びそれぞれ実施例2で用いた液体アンモニア処理膨潤バルブ繊維50部とリファイナー叩解微細繊維25部を使用した以外は、実施例2と同様にして原料スラリーを調製し、シートを作製した。評価結果を表1に示す。

【0055】実施例7

原料スラリーの配合において、叩解広葉樹晒クラフトバルブ25部の代わりに、未叩解針葉樹晒クラフトバルブ(713mlCSF)25部を使用した以外は、実施例6と同様にしてシートを作製した。評価結果を表1に示す。

【0056】実施例8

原料スラリーの配合において、リファイナー叩解による微細繊維25部の代わりに、数平均繊維長0.15mm、結合強化ファクター0.25の市販のアラミド微細繊維(商品名:ティアラクY-400M、ダイセル化学(株)製)25部を使用した以外は、実施例2と同様にしてシートを作製した。評価結果を表1に示す。

【0057】実施例9

実施例1と同様な原料スラリーを準備し、絶乾200g分の原料スラリーを採取して、実施例1と同じ角型手抄マシンにて脱水させ、ワイヤー上に湿潤ボードを形成さ

せた。この湿潤ボードをワイヤーから、3mmφの穴の無数に空いたステンレス板に濾紙を敷いたものの上に移し、そのまま送風乾燥器中で105℃にて乾燥させた。乾燥終了後、20℃、65%RHにて調湿した後のボードの重量は315g、厚さは3.0cmであった。このボードから、ワイヤー面側から縦2.5cm、横2.5cm、厚さ5mmのシートをカッターナイフで切り取り、実施例1に示した層間剥離強度、及び紙粉の評価に供した。評価結果を表1に示す。

【0058】実施例10

原料スラリーの配合において、それぞれ実施例2で用いた液体アンモニア処理膨潤バルブ繊維60部とリファイナー叩解微細繊維40部を使用した以外は、実施例9と同様にしてボードを作製した。調湿後のこのボードの重量は320g、厚さは1.6cmであった。評価結果を表1に示す。

【0059】実施例11

原料スラリーとして実施例7と同様な原料スラリーを使用した以外は、実施例9と同様にしてボードを作製した。調湿後のこのボードの重量は318g、厚さは1.7cmであった。評価結果を表1に示す。

【0060】実施例12

原料スラリーとして実施例1と同様な原料スラリーを準備し、この原料スラリーを十分に攪拌した後、直径12cmのブフナー漏斗で固形分濃度5%程度まで濃縮、脱液し、次いでこの濃縮物を80メッシュのステンレスワイヤー製の5cm×5cm×5cmの一方向が開放された立方体形の容器の中に、緩く手で均一に押し込みながら充填し、その容器ごと105℃の熱風循環式乾燥器に入れ、3時間で乾燥させて成形体を得た。得られた成形体を20℃、65%RHにて調湿した後、ワイヤーが当たっていた部分から縦2.5cm、横2.5cm、厚さ5mmのシートを切り出し、層間剥離強度の評価に供した。評価結果を表1に示す。

【0061】実施例13

原料スラリーとして実施例10と同様なものを使用した以外は、実施例12と同様にして成形体を作製した。評価結果を表1に示す。

【0062】実施例14

原料スラリーとして実施例11と同様なものを使用した以外は、実施例12と同様にして成形体を作製した。評価結果を表1に示す。

【0063】比較例1

原料スラリーの配合において、微細繊維を用いることなく液体アンモニア処理膨潤バルブ繊維のみを使用した以外は、実施例1と同様にしてシートを作製した。評価結果を表1に示す。

【0064】比較例2

原料スラリーの配合において、微細繊維を用いることなく液体アンモニア処理膨潤バルブ繊維のみを使用した以

外は、実施例9と同様にしてボードを作製しようとしたが、ワイヤーから湿潤ボードを剥す際に、ワイヤー上に一部繊維が残った。湿潤ボードを実施例9と同様にして乾燥・調湿を行い、カッターナイフで厚さ5mmのシートを切り取ろうとしたが、切れにくく、毛羽立ちの多いものとなった。このシートを用いて層間剥離強度の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0065】比較例3

原料スラリーの配合において、微細繊維を用いることなく液体アンモニア処理膨潤セルロース繊維のみを使用した以外は、実施例12と同様にして成形体を作製した。得られた成形体は形が崩れ易く、カッターナイフで厚さ5mmのシートを切り取ろうとしたが、切れにくく、毛羽立ちの多いものとなった。このシートを用いて層間剥離強度の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0066】比較例4

マーセル化薬品として、苛性ソーダ38gを水230gに溶解させた溶液を準備した。室温のまま、このアルカリ溶液の中に、固形分濃度15%の針葉樹晒クラフトバルブ200g（絶乾30g）を添加し、全体を506.2g（バルブ濃度7.0%、苛性ソーダ濃度8.0%）として十分攪拌した。この状態で5分間攪拌を継続しながら反応させた後脱液し、水で十分洗浄して繊維からアルカリ分を除去して平均偏平率1.8のマーセル化膨潤バルブ繊維を得た。このマーセル化膨潤バルブ繊維90部を、実施例1で用いた液体アンモニア処理膨潤セルロース繊維90部の代わりに使用した以外は、実施例1と同様にして原料スラリーを調製し、シートを作製した。評価結果を表1に示す。

【0067】比較例5

原料スラリーとして比較例4と同じものを使用した以外は、実施例9と同様にしてボードを作製した。評価結果を表1に示す。

【0068】比較例6

原料スラリーとして比較例4と同じものを使用した以外は、実施例12と同様にして成形体を作製した。評価結果を表1に示す。

【0069】比較例7

広葉樹晒クラフトバルブを実験用ナイアガラビーターにて340mlCSFまで叩解した。このバルブ繊維の数平均繊維長は0.41mm、結合強化ファクターは0.13、保水度は130%であった。この叩解バルブ10部を、実施例1で用いた微細繊維10部の代わりに使用した以外は、実施例1と同様にして原料スラリーを調製し、シートを作製した。評価結果を表1に示す。

【0070】比較例8

原料スラリーとして比較例7と同じものを使用した以外は、実施例9と同様にしてボードを作製した。評価結果を表1に示す。

【0071】比較例9

原料スラリーとして比較例7と同じものを使用した以外は、実施例12と同様にして成形体を作製した。評価結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

	A D 密度 (g/cm ³)	層間剥離強度 (kg·cm/in ²)	紙粉
実施例 1	0. 1 7	1. 1 3	◎
実施例 2	0. 2 4	1. 4 7	○
実施例 3	0. 2 6	1. 2 4	○
実施例 4	0. 2 6	1. 5 1	◎
実施例 5	0. 3 0	1. 2 1	◎
実施例 6	0. 3 3	2. 2 3	○
実施例 7	0. 3 0	1. 9 5	○
実施例 8	0. 2 2	1. 4 9	○
実施例 9	0. 1 7	1. 2 0	◎
実施例 10	0. 2 5	1. 9 9	○
実施例 11	0. 2 9	1. 9 3	○
実施例 12	0. 1 6	1. 3 5	◎
実施例 13	0. 2 4	1. 8 8	○
実施例 14	0. 3 1	2. 0 1	○
比較例 1	0. 1 4	0. 1 3	×
比較例 2	0. 1 6	0. 1 5	×
比較例 3	0. 1 4	0. 1 2	×
比較例 4	0. 5 7	2. 4 8	◎
比較例 5	0. 5 5	2. 3 7	◎
比較例 6	0. 5 2	2. 5 1	◎
比較例 7	0. 1 4	0. 3 9	△
比較例 8	0. 1 5	0. 3 8	△
比較例 9	0. 1 5	0. 3 5	△

【0073】表1から分かるように、実施例1～8において得られた低密度紙は密度が十分に低く、紙粉も殆どなく、実用に適しているものであった。また実施例1と比較して、液体アンモニア処理膨潤パルプ繊維と微細繊維の配合比を変えたり（実施例2）、膨潤パルプ繊維の種類を変えたり微細繊維の結合強化ファクターを選択したり（実施例2、4）、ウェットプレス圧を変える（実施例5）ことにより、密度及び層間剥離強度をコントロールすることが出来る。また、実施例2と実施例3を比較すると判るように、結合強化ファクターがより大きい微細繊維を使用すると層間強度がより強くなる。また、本発明の低密度紙には通常パルプも配合することが出来る（実施例6、7）。また、アラミド微細繊維などの合成繊維も、微細繊維として使用することが出来る（実施例8）。ボード、成形体についても、密度が十分に低く、層間剥離強度が強いため紙粉の出にくいものを得る

ことが出来る（実施例9～11、12～14）。

【0074】一方、本発明で使用される膨潤パルプ繊維を単独でシート化、または成形しようとしても、膨潤パルプ繊維同士の結合力が弱く、シート又はボードの強度が弱く、成形体が型崩れを起こし易いものとなる（比較例1、2、3）。平均偏平率が1.7を超える膨潤パルプ繊維の場合、所望の低密度体とならない（比較例4、5、6）。また、結合強化ファクターが0.15未満の微細繊維を用いた場合も、繊維の結合力が足りないため、層間剥離強度が弱く、紙粉の出やすいものしか製造することが出来ない（比較例7、8、9）。

【0075】

【発明の効果】本発明は、生分解性を有し、層間強度に優れ、紙粉の出にくい低密度体を提供するという効果を奏する。